

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): FUKUDA, Kenichi et al.

Application No.:

Group:

Filed: February 20, 2002

Examiner:

For: FLUORINATED ORGANOSILICON COMPOUNDS



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

February 20, 2002
0171-0823P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-042717	02/20/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: _____

ANDREW D. MEIKLE

Reg. No. 32,868

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/sll

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月20日

出願番号

Application Number:

特願2001-042717

出願人

Applicant(s):

信越化学工業株式会社



2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3076014

【書類名】 特許願

【整理番号】 12665

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/05

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 福田 健一

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 山口 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
-【プルーフの要否】	要	

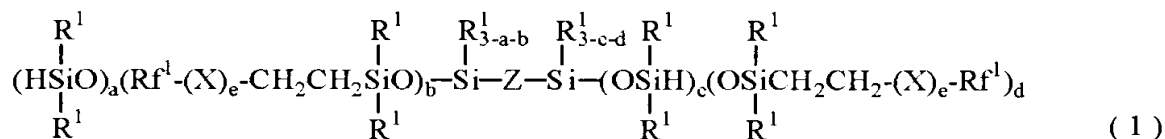
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素有機ケイ素化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される含フッ素有機ケイ素化合物。

【化 1】



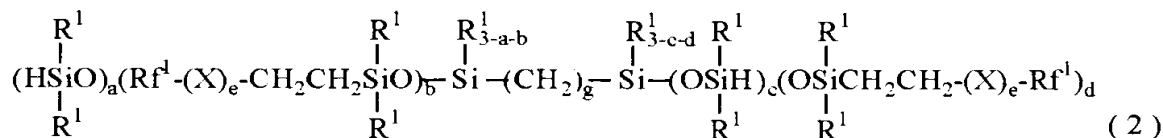
〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数 1～6 の一価炭化水素基であり、 X は独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^2-\text{CO}-$ (但し、 Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (I) で示される二価の基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数 1～10 の一価炭化水素基である。) であり、 Rf^1 は一価のパーフロアルキル基又はパーフロオキシアルキル基であり、 Z は炭素数 1～15 の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでいてもよい。 a 、 b 、 c 及び d は $a \leq 3$ 、 $b \leq 3$ 、 $c \leq 3$ 、 $d \leq 3$ 、 $3 \leq a + c \leq 5$ 、 $1 \leq b + d \leq 3$ 、 $a + b \leq 3$ 、かつ $c + d \leq 3$ を満たす整数である。 e は独立に 0 又は 1 である。〕

【化 2】



【請求項 2】 下記一般式 (2) で示される請求項 1 記載の含フッ素有機ケイ素化合物。

【化 3】



〔式中、 R^1 、 X 、 Rf^1 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は前記と同様である。 g は 1～8 の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加反応の架橋剤として有効である新規な含フッ素有機ケイ素化合物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

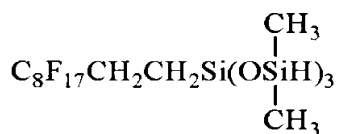
付加反応硬化型ゴム組成物は、通常、ビニル基等のアルケニル基を有するベースポリマーと、ケイ素原子に直接結合する水素原子（即ち、S i H基）を有する化合物と、白金系触媒等の付加反応触媒とを含有し、上記ベースポリマーのアルケニル基に上記S i H基が付加して、硬化するものである。

【 0 0 0 3 】

例えば、S i H基を有する公知の有機ケイ素化合物としては、次のものが挙げられる。即ち、下記式で示されるようにフルオロアルキル置換基を有するS i 原子に酸素原子を介してS i H基が結合している構造のものである（特開平 3 - 1 9 7 4 8 4 号公報）。

【 0 0 0 4 】

【化 4】



【 0 0 0 5 】

この化合物は、ビニル基を有する他の物質とヒドロシリル化反応することができ、種々の誘導体を合成するための原料として有用である。例えば、改質剤、樹脂又はゴムの架橋剤、界面活性剤又は添加剤の原料として利用することができる。

【 0 0 0 6 】

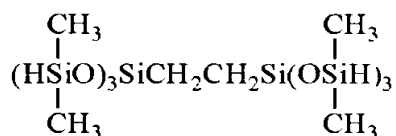
しかしながら、この化合物を架橋剤として使用した場合、高温で硬化するときに揮発しやすいために硬化後の物性が安定しないという問題点があった。

【 0 0 0 7 】

また、下記式で示されるような化合物も公知であるが、ベースポリマーとしてパーフルオロポリエーテル等のフッ素含有率の高いポリマーを使用する組成物の架橋剤として使用した場合、相溶性が悪いために保存性、硬化性が安定しないという問題があった。

【0008】

【化5】



【 0 0 0 9 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ビニル基含有フッ素ポリマー等の化合物と安定的にヒドロシリル化反応することができ、更に相溶性に優れた、Si-H基を有する含フッ素有機ケイ素化合物を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

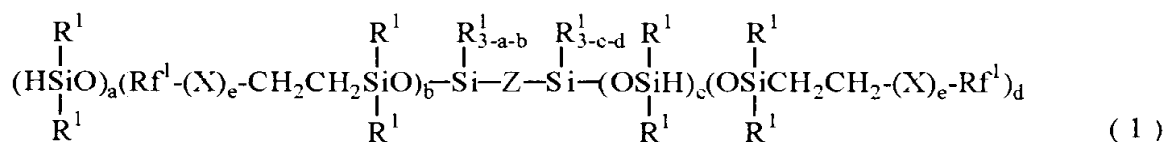
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）で示される一分子中に少なくとも1個のフッ素含有有機基と少なくとも3個のSiH基を持つ含フッ素有機ケイ素化合物が、ビニル基含有フッ素ポリマー等の化合物と安定的にヒドロシリル化することができ、更に相溶性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明は、下記一般式（１）で示される含フッ素有機ケイ素化合物を提供する。

【 0 0 1 2 】

【化 6】



〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～6の一価炭化水素基であり、 X は独立

に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^2-\text{CO}-$ （但し、 Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式（I）で示される二価の基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基である。）であり、 Rf^1 は一価のパーフロアルキル基又はパーフロオキシアルキル基であり、 Z は炭素数1～15の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでいてもよい。 a 、 b 、 c 及び d は $a \leq 3$ 、 $b \leq 3$ 、 $c \leq 3$ 、 $d \leq 3$ 、 $3 \leq a + c \leq 5$ 、 $1 \leq b + d \leq 3$ 、 $a + b \leq 3$ 、かつ $c + d \leq 3$ を満たす整数である。 e は独立に0又は1である。]

【0013】

【化7】



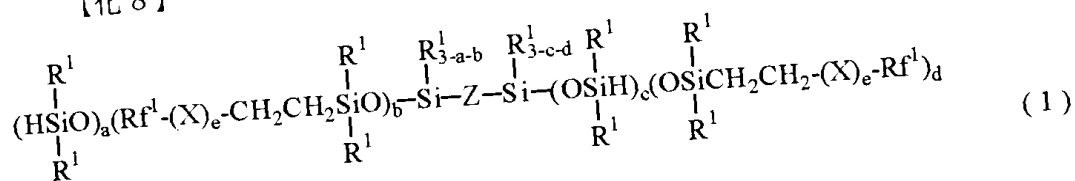
【0014】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、下記一般式（1）で示されるものであり、一分子中に少なくとも1個のフッ素含有有機基と少なくとも3個の SiH 基を有する化合物である。

【0015】

【化8】

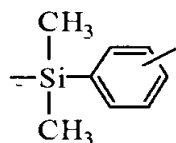


【0016】

ここで、 X は独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^2-\text{CO}-$ （但し、 Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式（I）

【0017】

【化 9】



(I)

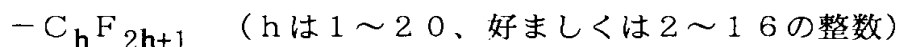
で示される二価の基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10、好ましくは1～6の一価炭化水素基である。)で示される二価の基である。

【0018】

R^2 の一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などの非置換一価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した一価炭化水素基などが挙げられる。

【0019】

Rf^1 は一価のパーフロロアルキル基又はパーフロロオキシアルキル基である。この場合、一価のパーフロロアルキル基としては、



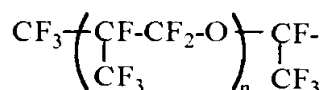
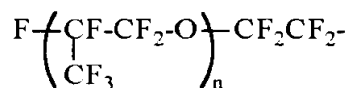
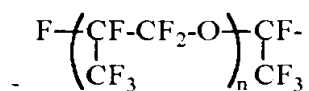
が好ましい。

【0020】

また、一価のパーフロロオキシアルキル基としては、炭素数1～500、より好ましくは1～300のものが好ましい。好適なものとしては、下記のものを例示することができる。

【0021】

【化 1 0】



(n は 1 ~ 1 0 0 の整数)

【0 0 2 2】

また、Z はエーテル結合 (—O—) を含んでもよい炭素数 1 ~ 1 5、好ましくは 1 ~ 1 2、更に好ましくは 1 ~ 1 0 の二価の炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、これらの基が結合した基などが挙げられる。また、Z の他の例として、酸素原子を上記主鎖構造中に含む二価の基が挙げられる。この場合、酸素原子は—O—として介在させることができる。

【0 0 2 3】

更に R¹ は、互いに同一でも異なってもよい炭素数 1 ~ 6 の一価の炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基などが挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0 0 2 4】

また、a、b、c 及び d は、 $a \leq 3$ 、 $b \leq 3$ 、 $c \leq 3$ 、 $d \leq 3$ 、 $3 \leq a + c \leq 5$ 、 $1 \leq b + d \leq 3$ 、 $a + b \leq 3$ 、かつ $c + d \leq 3$ を満たす整数であり、本発明

の化合物は一分子中に少なくとも 1 個のフッ素含有有機基と少なくとも 3 個の Si H 基を有する。

【 0 0 2 5 】

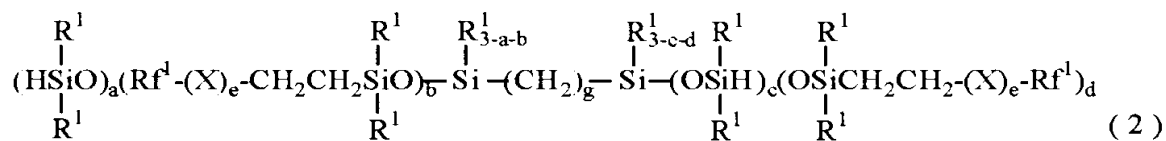
e は独立に 0 又は 1 である。

【 0 0 2 6 】

上記含フッ素有機ケイ素化合物としては、特に下記一般式 (2) で示されるものを好適例として挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 1 】



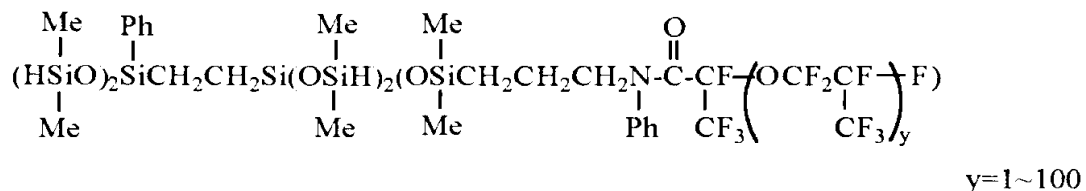
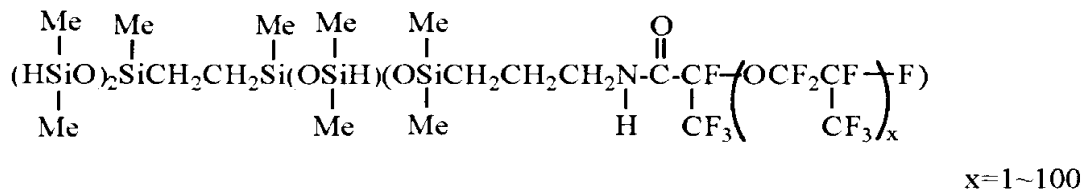
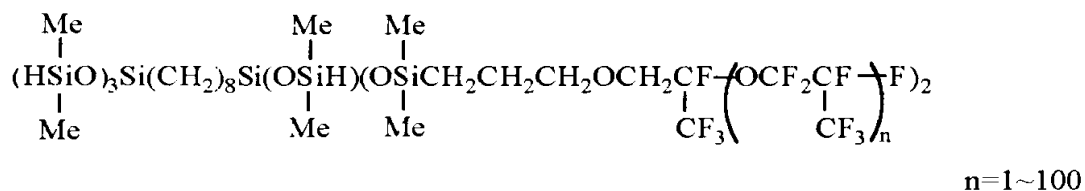
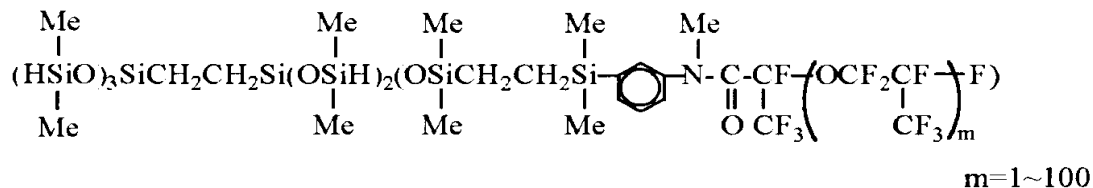
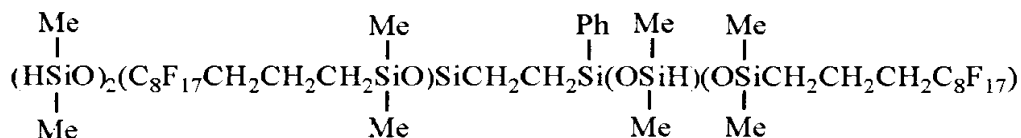
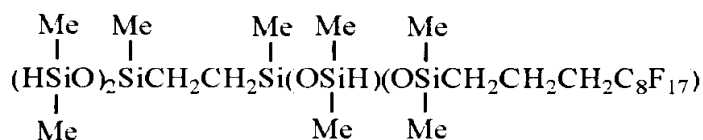
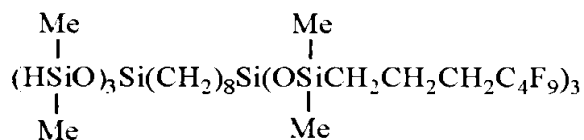
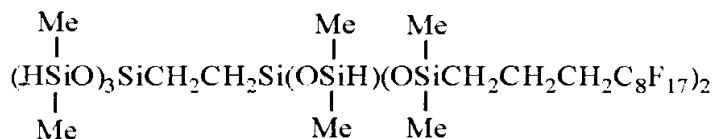
(式中、 R^1 、X、 Rf^1 、a、b、c、d 及び e は前記と同様である。g は 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の整数である。)

【 0 0 2 8 】

下記に本発明の含フッ素有機ケイ素化合物を例示するが、これらは代表例であり、本発明の含フッ素有機ケイ素化合物はこれらに限定されるものではない。なお、以下においてメチル基は Me、フェニル基は Ph と略記する。

【 0 0 2 9 】

【化 1 2】

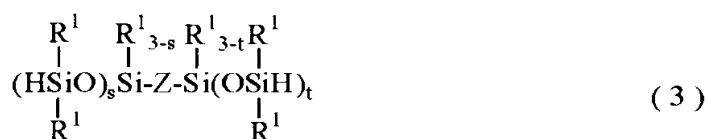


【0030】

本発明の式(1)の含フッ素有機ケイ素化合物は、例えば下記一般式(3)で示される多官能SiH化合物に下記一般式(4)で示されるアルケニル基含有フッ素化合物を付加させることにより合成することができる。

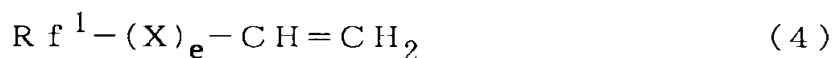
【0031】

【化13】



(但し、s及びtは、 $1 \leq s \leq 3$ 、 $1 \leq t \leq 3$ 、かつ $4 \leq s+t \leq 6$ を満たす整数。Z及び R^1 は前記と同じである。)

【0032】



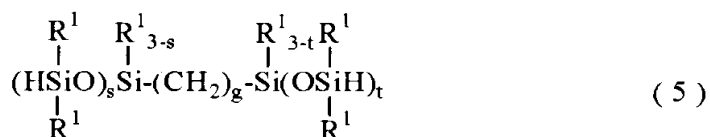
(但し、 Rf^1 、X及びeは前記と同じである。)

【0033】

ここで、式(2)の化合物を得る場合は、下記一般式(5)の多官能SiH化合物と上記(4)のアルケニル基含有フッ素化合物を触媒量の白金化合物等の付加反応触媒の存在下に付加反応させることにより得ることができる。

【0034】

【化14】



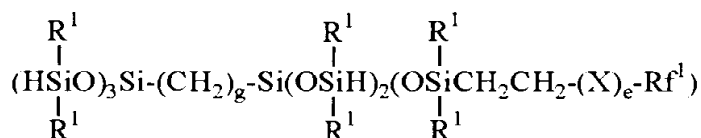
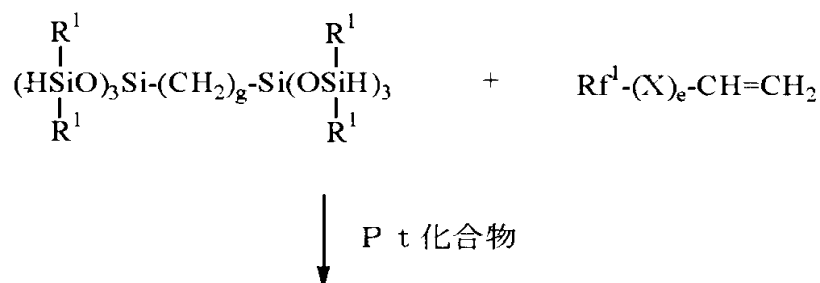
(但し、 R^1 、s、t及びgは前記と同じである。)

【0035】

例えば、上記式(5)のs及びtが3である多官能SiH化合物を用いた場合の反応スキームは、下記の通りである。

【0036】

【化 1 5】



(但し、 R^1 、 Rf^1 、 X 、 s 、 t 、 g 及び e は前記と同じである。)

【0 0 3 7】

本発明の式 (1) を合成する方法は、付加反応 (ハイドロシリレーション) 法として公知の方法、条件にて行うことができる。このとき溶媒を用いて反応を行うこともできる。溶媒としては、トルエン、キシレン、ビストリフルオロベンゼンなどが好適である。なお、上記式 (4) の化合物の式 (3) 又は (5) の化合物に対する付加量は、上記式 (1) 又は (2) において、 a 、 b 、 c 、 d が上述した関係を有するように適宜選定される。

【0 0 3 8】

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、付加反応の架橋剤はもとより、変性用中間体等、種々の用途に利用することができる。

【0 0 3 9】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0 0 4 0】

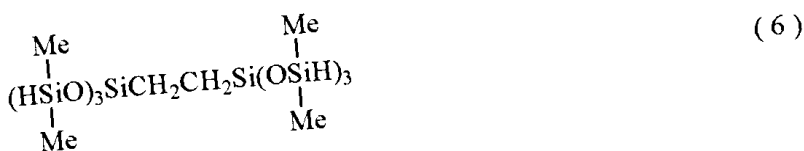
[実施例 1]

攪拌装置、温度計、冷却管及び滴下ロートを備えた、1 L 四つ口フラスコに下記式 (6) の化合物 3.70 g 及びトルエン 200 g を仕込み、80℃に加熱した。その後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金濃度 0.5

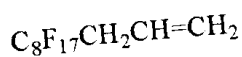
重量%) 0.1 g を添加し、更に、下記式 (7) の化合物 700 g を滴下ロートにて滴下した。

【0041】

【化16】



(7)



【0042】

滴下終了後、80℃にて1時間熟成し、その後ガスクロマトグラフィにて化合物 (7) が消費されたことを確認し、冷却した。

【0043】

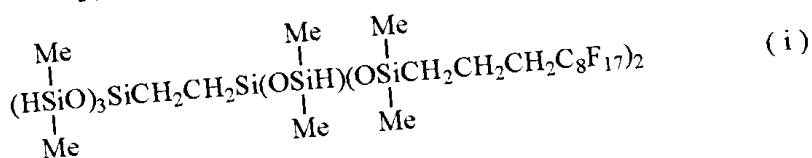
その後、活性炭 10 g を加えて1時間攪拌した後、ろ過し、得られたろ液を 120℃/3 Torr の条件下でストリッピングして溶媒を除去したところ、無色透明な液体 (粘度 28 c s、比重 1.327、屈折率 1.364) 990 g を得た。

【0044】

この液体を $^1\text{H-NMR}$ 、IR 及び元素分析により分析したところ、平均構造が下記式 (i) で示される化合物であることが確認された。図1にIR分析のチャートを示す。

【0045】

【化17】



【0046】

$^1\text{H-NMR}$

80.09 (s, C-Si-CH₃: 12H)

80.16 (s, H-Si-CH₃: 24H)

δ 0. 6 ~ 1. 3 (m, Si-CH₂- : 8 H)

δ 1. 5 ~ 2. 3 (m, Si-CH₂-CH₂-CH₂- : 8 H)

δ 4. 72 (s, Si-H : 4 H)

【0047】

IR

2130 cm⁻¹ ν Si-H

【0048】

元素分析

	C	H	O	Si	F
実測値 (%)	29. 4	3. 8	6. 7	15. 6	44. 5
理論値 (%)	29. 7	3. 9	6. 6	15. 4	44. 4

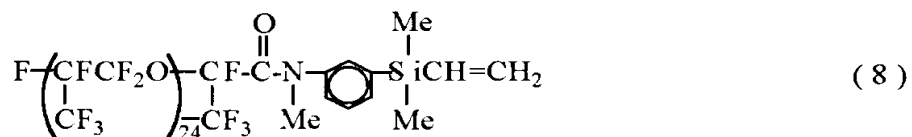
【0049】

〔実施例2〕

攪拌装置、温度計、冷却管及び滴下ロートを備えた、1 L 四つ口フラスコに上記式(6)の化合物115 g 及びビストリフルオロメチルベンゼン100 g を仕込み、80℃に加熱した。その後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液(白金濃度0. 5重量%) 0. 03 g を添加し、更に、下記式(8)の化合物10300 g を滴下ロートにて滴下した。

【0050】

【化18】



【0051】

滴下終了後、80℃にて1時間熟成し、冷却した。

【0052】

その後、活性炭10 g を加えて1時間攪拌した後、ろ過し、得られたろ液を120℃/3 Torr の条件下でストリッピングして溶媒を除去したところ、無色透明な液体(粘度2520 c s、比重1. 709、屈折率1. 333) 1050

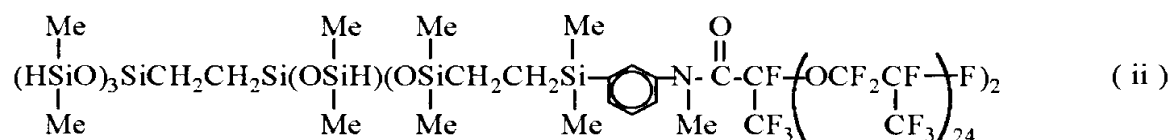
gを得た。

【0053】

この液体を $^1\text{H-NMR}$ 、IR及び元素分析により分析したところ、平均構造が下記式(ii)で示される化合物であることが確認された。図2にIR分析のチャートを示す。

【0054】

【化19】



【0055】

$^1\text{H-NMR}$

- $\delta 0.09$ (s, C-Si-CH_3 : 6H)
 $\delta 0.16$ (s, H-Si-CH_3 : 30H)
 $\delta 0.31$ (s, arom. Si-CH_3 : 6H)
 $\delta 0.6 \sim 1.3$ (m, Si-CH_2 : 8H)
 $\delta 3.23$ (s, N-CH_3 : 3H)
 $\delta 4.72$ (s, Si-H : 5H)
 $\delta 7.2 \sim 7.7$ (m, arom.: 4H)

【0056】

IR

2130 cm^{-1} $\nu_{\text{Si-H}}$

【0057】

元素分析

	C	H	O	Si	F	N
実測値 (%)	24.9	1.4	10.3	5.1	58.0	0.3
理論値 (%)	24.7	1.3	10.2	5.2	58.3	0.3

【0058】

【発明の効果】

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、ビニル基含有フッ素ポリマー等の化合物と安定的にヒドロシリル化することができ、更に相溶性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

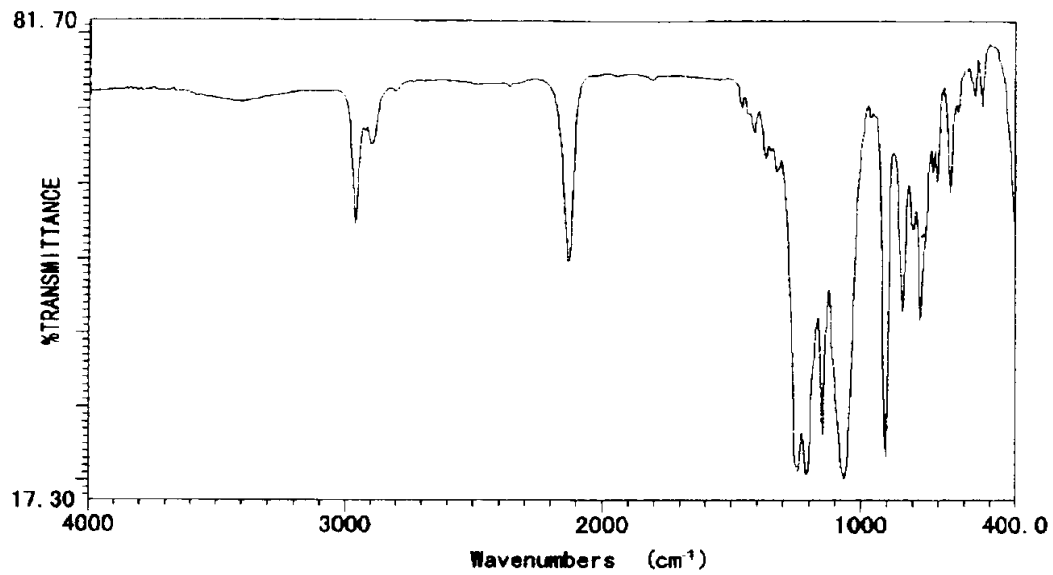
本発明の実施例 1 における I R 分析のチャートを示すものである。

【図 2】

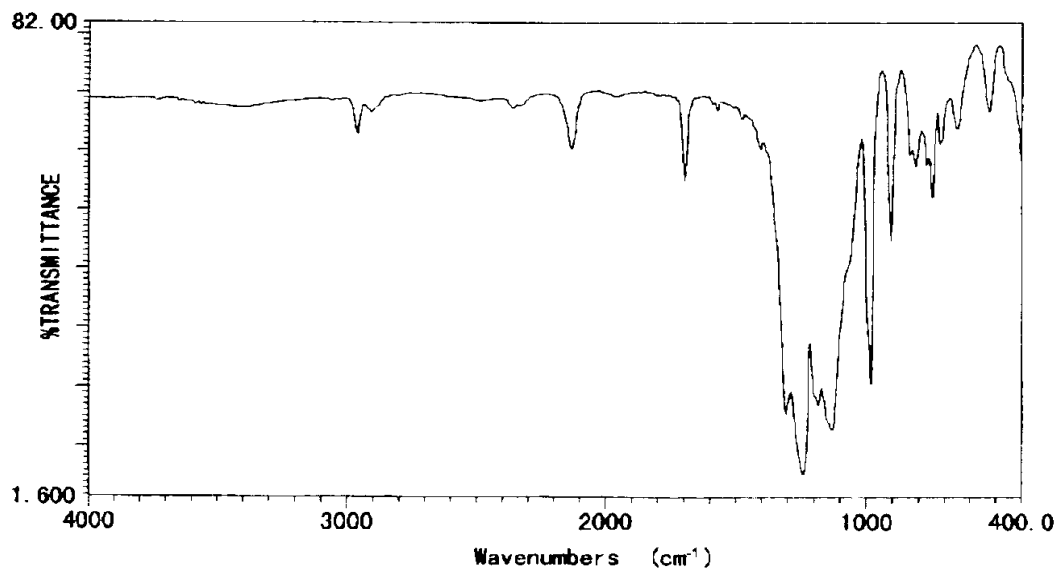
本発明の実施例 2 における I R 分析のチャートを示すものである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

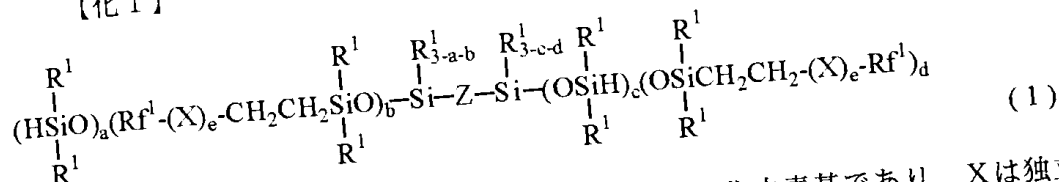


【書類名】 要約書

【要約】

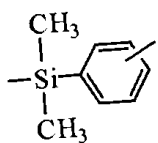
【解決手段】 下記一般式(1)で示される含フッ素有機ケイ素化合物。

【化1】



〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～6の一価炭化水素基であり、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^2-\text{CO}-$ (但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(I)で示される二価の基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基である。)であり、 Rf^1 は一価のパーフルロアルキル基又はパーフルロオキシアルキル基であり、Zは炭素数1～15の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでもよい。a、b、c及びdは $a \leq 3$ 、 $b \leq 3$ 、 $c \leq 3$ 、 $d \leq 3$ 、 $3 \leq a+c \leq 5$ 、 $1 \leq b+d \leq 3$ 、 $a+b \leq 3$ 、かつ $c+d \leq 3$ を満たす整数である。eは独立に0又は1である。〕

【化2】



(I)

【効果】 本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、ビニル基含有フッ素ポリマー等の化合物と安定的にヒドロシリル化することができ、更に相溶性に優れるものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社